

009289162

WPI Acc No: 1992-416571/ 199251

XRAM Acc No: C92-184816

Prepn. of polyalkylene dioxythiophene - from alkylenedioxythiophene by electrochemical polymerisation having good conductivity

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: HEYWANG G; JONAS F

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4118704	A	19921210	DE 4118704	A	19910607	199251 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4118704 A 19910607

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4118704	A		4 C25B-003/10	

Abstract (Basic): DE 4118704 A

The prepn. of polyalkylenedioxythiophenes is from alkylenedioxy-thiophenes of formula (I) in the presence of solvents of formula $R_2-O(CH_2-CH(R_1)-O-nR_3)$ (II) by electrochemical polymerisation. A = opt. substd. 1-4C alkylene, pref. opt. alkyl substd. methylene, or ethylene-1,2 opt. substd. by 1-12C by 1-12C alkyl or phenyl, or 5-7C cycloalkylene-1,2; $R_1 = H$ or CH_3 ; $R_2, R_3 = H$, alkyl, or acyl; and $n = 1-5$.

ADVANTAGE - Provides an improved process which gives prods. with high enough conductivity for general use.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; POLY; ALKYLENE; DI; OXY; THIOPHENE; ALKYLENE; DI; OXY; THIOPHENE; ELECTROCHEMICAL; POLYMERISE; CONDUCTING

Derwent Class: A26; J03

International Patent Class (Main): C25B-003/10

International Patent Class (Additional): C07D-495/04; C08G-075/00

File Segment: CPI



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①0 DE 41 18 704 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:
C 25 B 3/10
C 07 D 495/04
C 08 G 75/00
// (C 07 D 495/04,
333:00, 325:00)

②1 Aktenzeichen: P 41 18 704.0
②2 Anmeldetag: 7. 6. 91
④3 Offenlegungstag: 10. 12. 92

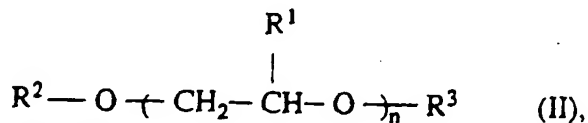
DE 41 18 704 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Heywang, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch
Gladbach, DE; Jonas, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr.,
5100 Aachen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen
aus Alkylendioxythiophenen in Gegenwart von Lösungsmit-
teln der Formel (II)



in welcher
n für eine ganze Zahl von 1 bis 5,
R¹ für H, CH₃ sowie
R² und R³ gleich oder verschieden sein können und für
Wasserstoff, Alkyl und Acyl stehen,
durch an sich bekannte elektrochemische Polymerisation.

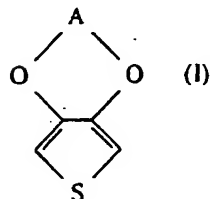
DE 41 18 704 A 1

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen durch Elektropolymerisation.

In der europäischen Patentschrift EP 3 39 340 ist die Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen beschrieben. Die nach den dort angegebenen Verfahren hergestellten leitfähigen Polymere sind bei bestimmten Anwendungen noch nicht ganz voll befriedigend. Insbesondere bei Prozessen, bei denen die Nachdiffusion der Monomeren eine entscheidende Rolle spielt, sind die Leitfähigkeiten der erhaltenen Polymere noch nicht genügend hoch.

Es wurde gefunden, daß sich Ethylenglykol und bestimmte Derivate davon als Lösungsmittel für die Elektropolymerisation von Alkylendioxythiophenen besonders gut eignen.

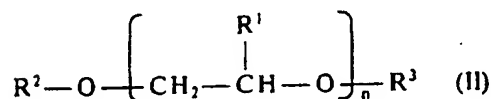
Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen aus Alkylendioxythiophenen der Formel (I)



in der

A einen gegebenenfalls substituierten $C_1 - C_4$ -Alkylenrest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch $C_1 - C_{12}$ -Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cycloalkylen-1,2-Rest mit 5 bis 7 C-Atomen bedeutet,

in Gegenwart von Lösungsmitteln der Formel (II)



in welcher

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R^1 für H, CH_3 sowie

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl und Acyl stehen, durch an sich bekannte elektrochemische Polymerisation.

Gegebenenfalls substituierte $C_1 - C_4$ -Alkylenreste A sind vorzugsweise Alkylen-1,2-Reste, die sich von den 1,2-Dihalogenalkanen ableiten, wie sie beim Halogenieren von Olefinen wie Ethen, Propen-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1, Dodecen-1 und Styrol erhältlich sind; außerdem seien genannt der Cyclopentilen-1,2-, Cyclohexylen-1,2-, Cycloheptylen-1,2-, Butylen-2,3-, 2,3-Dimethylen-butylen-2,3- und Pentylen-2,3-Rest. Bevorzugte Reste A sind der Methylen-, Ethylen-1,2- und der Propylen-1,2-, sowie der Propylen-1,3-Rest.

Bevorzugte Alkylendioxythiophene sind 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen, 3,4-(Propylen-1,2-dioxy)-thiophen, 3,4-(Propylen-1,3-dioxy)-thiophen.

In bevorzugten Lösungsmitteln der Formel (II) steht n für 1 und 3, R^1 für Wasserstoff und Methyl, R^2 und R^3 sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff,

Methyl, Ethyl oder Acetyl.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Glykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Glykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Glykolmonoacetat, Diethylenglykolmonoacetat, Glykoldiacetat, Diethylenglykoldiacetat.

Die elektrochemische Polymerisation kann bei $-30^\circ C$ bis $120^\circ C$, bevorzugt bei $0^\circ C$ bis $60^\circ C$, vorgenommen werden.

Dem Lösungsmittel der Formel (II) können 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% Wasser zugefügt werden.

Für die Durchführung der Elektropolymerisation ist der Zusatz von Leitsalzen notwendig. Beispielhaft seien genannt: Salze mit den Anionen Alkylsulfonat, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonat, gegebenenfalls substituiertes Aryldisulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat, Hexafluorantimonat, Hexafluoroarsenat, Hexachloroantimonat, teil- und perfluoriertes oder teil- und perchloriertes Alkyl- und Arylsulfonat. Als Kationen dieser Salze sind Alkaliionen, Erdalkaliionen, quaternäre Ammoniumionen, quaternäre Phosphoniumionen, ternäre Sulfoniumionen und Oxoniumionen geeignet.

Beispiele für geeignete Leitsalze sind

Natriummethansulfonat,

Natriumdodecylsulfonat,

Natriumbenzolsulfonat,

Triethylammoniumbenzolsulfonat,

Tributylammoniumbenzolsulfonat,

Triethylammoniumtosylat,

Tributylammoniumtosylat,

Natrium-1-naphthalinsulfonat,

Triethylammonium-1-naphthalinsulfonat,

Natrium-2-naphthalinsulfonat,

Triethylammonium-2-naphthalinsulfonat,

Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat (Isomerengemisch),

Triethylammonium-dibutyl-naphthalinsulfonat (Isomerengemisch),

Tributylammonium-dibutyl-naphthalinsulfonat (Isomerengemisch),

Dinatrium-1,5-naphthalindisulfonat,

Bistriethylammonium-1,5-naphthalinsulfonat,

Bistributylammonium-1,5-naphthalinsulfonat,

Dinatrium-1,6-naphthalindisulfonat,

Bistriethylammonium-1,6-naphthalinsulfonat,

Bistributylammonium-1,6-naphthalinsulfonat,

Dinatrium-1,7-naphthalindisulfonat,

Bistriethylammonium-1,7-naphthalinsulfonat,

Bistributylammonium-1,7-naphthalinsulfonat,

Dinatrium-2,6-naphthalindisulfonat,

Bistriethylammonium-2,6-naphthalinsulfonat,

Bistributylammonium-2,6-naphthalinsulfonat,

Dinatrium-2,7-naphthalindisulfonat,

Bistrimethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat,

Bistriethylammonium-2,7-naphthalinsulfonat,

Bistributylammonium-2,7-naphthalinsulfonat.

Die Leitsalzkonzentration kann beliebig gewählt werden. Vorteilhaft ist eine Konzentration, die eine Stromdichte von 0,0001 bis 100 mA/cm² ermöglicht.

Die Konzentration des Monomeren unterliegt keinen Beschränkungen. Bevorzugt werden Konzentrationen von 20 bis 80 Gew.-% des Gesamtelektrolyten.

Die Elektropolymerisation kann sowohl potentiostatisch als auch galvanostatisch durchgeführt werden.

Die Reaktionsdauer hängt von der gewünschten

Menge von der Stromdichte bei der Elektropolymerisation ab.

Die Elektropolymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Als Elektrodenmaterial sind die bekannten Materialien wie Edelmetall-Bleche, Stählebleche, Drahtnetze, rußgefüllte Polymere, metallbedampfte Isolatorschichten, Kohlefilme usw. geeignet.

Die Stromdichte für die Elektropolymerisation kann in einem breiten Rahmen variiert werden. Üblicherweise sind Stromdichten von 0,0001 bis 100 mA/cm² sehr günstig. Hierbei stellt sich eine Spannung von 0,1 bis 50 V ein.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 3,5 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 103 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 8,4 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 2

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 10 g (0,015 mol) Bisbutylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol ohne Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 5,8 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 112 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 4,7 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 3

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 24 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm², es stellt sich eine mittlere Spannung von 3,6 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 976 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 27 S/cm (Vierelektroden-

methode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 4

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 12 g (0,018 mol) Bistributylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 4,3 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 111 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 6,7 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 5

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 10 g (0,020 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 3,4 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 116 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 5,3 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 6

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,019 mol) Bismethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 60 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 3,8 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 112 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 6,7 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 7

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Triethylammoniumdibutyl-naphthalindisulfonat (Isomerengemisch) werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je 4 × 8 cm², die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 4,7 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 976 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 27 S/cm (Vierelektroden-

um getrocknet. Man erhält 109 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-dibutylnaphthalinsulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 1,7 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 8

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bisethylammonium-1,6-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je $4 \times 8 \text{ cm}^2$, die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 12,8 mA. Die Stromdichte beträgt 0,2 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 3,6 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 116 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 3,3 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 9

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je $4 \times 8 \text{ cm}^2$, die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 6 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 6,4 mA. Die Stromdichte beträgt 0,1 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 2,5 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 114 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 5,4 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

Beispiel 10

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je $4 \times 8 \text{ cm}^2$, die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 25,6 mA. Die Stromdichte beträgt 0,4 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 5,3 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 237 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophennaphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 30,6 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

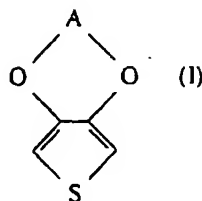
Beispiel 11

50 ml (0,14 mol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 6,5 g (0,013 mol) Bistriethylammonium-2,7-naphthalindisulfonat werden in 50 ml Diethylenglykol mit 3 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine ungeteilte Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden zu je $4 \times 8 \text{ cm}^2$, die in einem Abstand von 1 cm zueinander stehen, eingefüllt. Man elektrolysiert während 3 Stunden bei einer konstanten Stromstärke von 51,6 mA. Die Stromdichte beträgt 0,8 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 8,9 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 530 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 29,2 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

den bei einer konstanten Stromstärke von 51,6 mA. Die Stromdichte beträgt 0,8 mA/cm²; es stellt sich eine Spannung von 8,9 V ein. Der blauschwarze Belag wird mit Acetonitril gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 530 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-naphthalindisulfonat mit einer Leitfähigkeit von ca. 29,2 S/cm (Vierelektrodenmethode an einem Pulverpreßling).

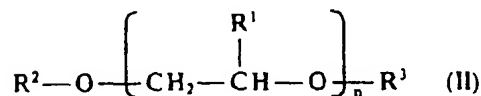
Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyalkylendioxythiophenen aus Alkylendioxythiophenen der Formel (I)



in der

A einen gegebenenfalls substituierten C₁–C₄-Alkylrest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C₁–C₁₂-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cycloalkylen-1,2-Rest mit 5 bis 7 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von Lösungsmitteln der Formel (II)



in welcher

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R¹ für H, CH₃ sowie

R² und R³ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl und Acyl stehen, durch an sich bekannte elektrochemische Polymerisation.